

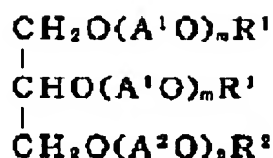
GLYCEROL POLYALKYLENE GLYCOL ETHER DERIVATIVE

Patent number: JP8059818
Publication date: 1996-03-05
Inventor: UMEHARA HISAYA; YASUKOCHI TORU
Applicant: NIPPON OIL & FATS CO LTD
Classification:
- international: C08G65/28
- european:
Application number: JP19940221091 19940823
Priority number(s):

Abstract of JP8059818

PURPOSE: To obtain a glycerol polyalkylene glycol deriv. different in properties from those having all the same polyoxyalkylene chains and useful as a novel surfactant by introducing the same polyoxyalkylene chains into the α - and β - positions of a glycerol residue and a different polyoxyalkylene chain into the γ -position of the glycerol residue.

CONSTITUTION: A glycerol polyalkylene glycol ether deriv. is represented by the formula [wherein $A<1>$ O and $A<2>$ O are each 2-4C oxyalkylene; $(A<1>$ O) $_m$ and $(A<2>$ O) $_n$ are each a group in the form of an adduct of one 2-4C alkylene oxide or a random or block adduct of at least two 2-4C alkylene oxides, provided that $(A<1>$ O) $_m$ and $(A<2>$ O) $_n$ are different in structure; $R<1>$ and $R<2>$ are each H, a 1-24C hydrocarbon group, or acyl; and m and n each denote the no. of moles of the alkylene oxide(s) added, m is 1 to 20, and n is 1 to 200]. The deriv. can be obtd. by protecting 1 or 2 hydroxyl groups of glycerol through etherification, esterification or the like, adding an alkylene oxide to the remaining hydroxyl group(s) thereof, then converting the protected hydroxyl group(s) into a free hydroxyl group(s), and further adding another alkylene oxide thereto.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-59818

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 G 65/28

識別記号

N Q P

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平6-221091

(22)出願日 平成6年(1994)8月23日

(71)出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72)発明者 梅原 尚也

神奈川県川崎市中原区下小田中2-16-16

(72)発明者 安河内 徹

神奈川県川崎市川崎区藤崎2丁目3-10-404

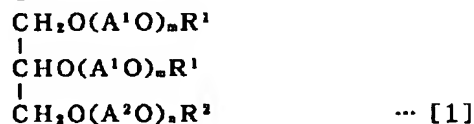
(74)代理人 弁理士 内山 充

(54)【発明の名称】 グリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体

(57)【要約】

【構成】式〔1〕で示されるグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体。

【化1】



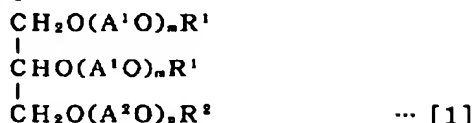
(ただし、式中、 $(\text{A}^1\text{O})_m$ および $(\text{A}^2\text{O})_n$ は、炭素数2～4のアルキレンオキシドの1種の付加体よりなる基または2種以上のランダム状もしくはブロック状の付加体よりなる基であり、 $(\text{A}^1\text{O})_m$ および $(\text{A}^2\text{O})_n$ は異なる構造を有し、 R^1 および R^2 は水素原子または炭素数1～24の炭化水素基もしくはアシル基で同一でも異なってもよく、 m は1～200、 n は1～200である。)

【効果】本発明のグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体は、ポリオキシアリキレン鎖がすべて同一であるものと物性が異なり、新規な界面活性剤として利用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】一般式 [1] で示されるグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体。

【化 1】



(ただし、式中、 A^1O および A^2O は炭素数 2~4 のオキシアルキレン基であり、 $(\text{A}^1\text{O})_m$ および $(\text{A}^2\text{O})_n$ は、炭素数 2~4 のアルキレンオキシドの 1 種の付加体よりなる基または 2 種以上のランダム状もしくはブロック状の付加体よりなる基であり、 $(\text{A}^1\text{O})_m$ および $(\text{A}^2\text{O})_n$ は異なる構造を有し、 R^1 および R^2 は水素原子または炭素数 1~24 の炭化水素基もしくはアシル基で同一でも異なっているとしてもよく、 m および n はアルキレンオキシドの付加モル数を示し、 m は 1~200、 n は 1~200 である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、グリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体に関する。さらに詳しくは、本発明は、グリセリン残基の α 、 β 位と γ 位とで異なる組成のポリオキシアルキレン鎖を持つ、界面活性剤として有用な、新規なグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】グリセリンにアルキレンオキシドを付加することにより、グリセリンのポリアルキレングリコールエーテルが合成されることは知られている。このようなグリセリンのポリアルキレングリコールエーテルや、さらに、そのエーテル化あるいはエステル化した化合物は、界面活性剤、潤滑油、化粧品、あるいは消泡剤として有用であることが知られている。しかし、従来より合成されているグリセリンのポリアルキレングリコールエーテルは、グリセリンの α 、 β 、 γ 位の 3 個の水酸基に対して同時に、同じ組成のアルキレンオキシドを付加した化合物であり、したがって 3 個のポリオキシアルキレン鎖は、組成および鎖長ともに等しい構造を有するものであった。グリセリンの α 、 β 、 γ 位の構造の異なる化合物としては、特開昭 64-13046 号公報および特開平 6-145341 号公報にグリセリン残基の α 位にのみアルキレンオキシドを付加したグリセリン誘導体

発が求められていた。

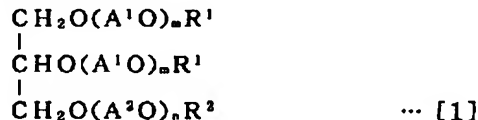
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、グリセリンの α 、 β 位と γ 位とで、異なる組成のポリオキシアルキレン鎖を有する、新規なグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、グリセリンの 1 個または 2 個の水酸基をエーテル化、エステル化などにより保護し、残余の水酸基にアルキレンオキシドを付加したのち、保護した水酸基を遊離の水酸基に変換して、さらにアルキレンオキシドを付加することにより、グリセリンの 3 個の水酸基に構造の異なるポリオキシアルキレン鎖を付加した化合物が得られることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1) 一般式 [1] で示されるグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体、

20 【化 2】



(ただし、式中、 A^1O および A^2O は炭素数 2~4 のオキシアルキレン基であり、 $(\text{A}^1\text{O})_m$ および $(\text{A}^2\text{O})_n$ は、炭素数 2~4 のアルキレンオキシドの 1 種の付加体よりなる基または 2 種以上のランダム状もしくはブロック状の付加体よりなる基であり、 $(\text{A}^1\text{O})_m$ および $(\text{A}^2\text{O})_n$ は異なる構造を有し、 R^1 および R^2 は水素原子または炭素数 1~24 の炭化水素基もしくはアシル基で同一でも異なっているとしてもよく、 m および n はアルキレンオキシドの付加モル数を示し、 m は 1~200、 n は 1~200 である。)を提供するものである。

【0005】一般式 [1] で表される本発明のグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体において、 A^1O および A^2O で示される炭素数 2~4 のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、キオキシブチレン基、オキシテトラメチレン基などが挙げられ、これらは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどを付加することにより形成せしめることができる。これらは、単独でも、2 種以上が混合して付加していてもよく、2 種以上が付加している場合は、ランダム状でもブロック状でもよい。一般式 [1] で表される本発明のグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体において、 $(\text{A}^1\text{O})_m$ および $(\text{A}^2\text{O})_n$ は、上記の炭素数 2~4 のアルキレンオキシドの 1 種の付加体よりなる基または 2 種以上のランダム状もしくはブロック状の付加体よりなる基であり、 $(\text{A}^1\text{O})_m$ および $(\text{A}^2\text{O})_n$ は異なる構造

を有している。ここに $(A^1O)_m$ および $(A^2O)_n$ が異なる構造を有するとは、 $(A^1O)_m$ および $(A^2O)_n$ を構成するオキシアルキレン基の組成が異なること、 $(A^1O)_m$ および $(A^2O)_n$ を構成するオキシアルキレン基の結合状態が、例えば、一方がランダム状で他方がブロック状であるごとく、異なること、 $(A^1O)_m$ および $(A^2O)_n$ で表されるポリオキシアルキレン鎖の鎖長が異なること、などを意味するものである。一般式〔1〕で表される本発明のグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体は、グリセリンの3個の水酸基に結合するポリオキシアルキレン鎖の構造が、 α 、 β 位に結合したポリオキシアルキレン鎖と、 γ 位に結合したポリオキシアルキレン鎖が異なっていて、かつ、それぞれの鎖部分の鎖長およびそれぞれの鎖部分が有する親水性親油性バランスを独立して変化せしめることができるので、界面活性剤としての特性を任意に調整することができる。このような界面活性剤は、潤滑油、化粧品や医薬品の原料や基材および消泡剤として有用である。一般式〔1〕で表される本発明のグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体において、 m および n はアルキレンオキシドの付加モル数を示し、 m は1~200、好ましくは5~100、より好ましくは10~80であり、 n は1~200、好ましくは5~100、より好ましくは10~80である。 m または n が200を超えると、グリセリンポリアルキレングリコールエーテルの粘度が高くなる。なお、本発明においては、 $m=1$ および $n=1$ の場合も含めて、グリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体と総称する。

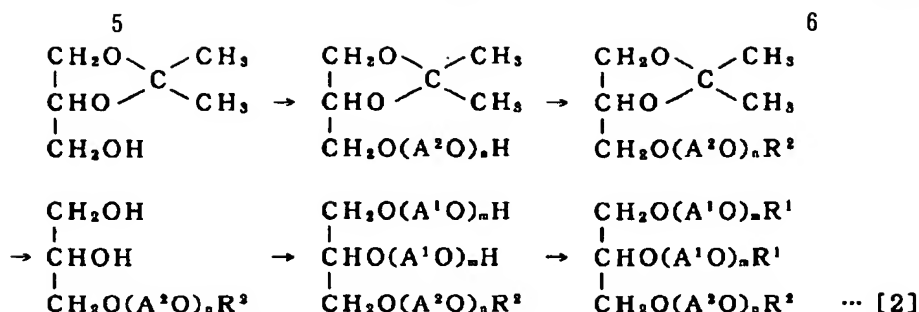
【0006】一般式〔1〕で表される本発明のグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体において、 R^1 および R^2 で示される炭素数1~24の炭化水素基としては、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基などがあり、このような炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、イソセチル基、オクタデシル基、イソステアリル基、オレイル基、イコシル基、ドコシル基、テトラコシル基、ペンジル基、クレジル基、ブチルフェニル基、ジブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基、ジオクチルフェニル

基、ジノニルフェニル基、スチレン化フェニル基などを挙げるができる。 R^1 および R^2 で示される炭化水素基の炭素数は1~24であるが、好ましくは1~12であり、より好ましくは1~4である。 R^1 および R^2 で示される炭化水素基の炭素数が24を超えると、反応しにくくなる。一般式〔1〕で表される本発明のグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体において、 R^1 および R^2 で示される炭素数1~24のアシル基としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、カブロン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、アクリル酸、メタクリル酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エルカ酸、安息香酸などに由来するアシル基などを挙げるができる。 R^1 および R^2 で示されるアシル基の炭素数は1~24であるが、好ましくは2~18であり、より好ましくは2および12~18である。 R^1 および R^2 で示されるアシル基の炭素数が24を超えると、アシル基部分の疎水性が強くなりすぎる。

【0007】一般式〔1〕で表される本発明のグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体の製造法は、下記に示す方法により、特に好適に製造することができる。

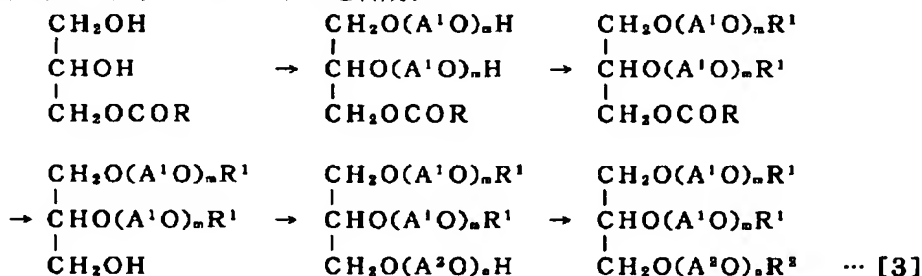
(1) α 、 β -アルキリデングリセリンのごとき環状アセタールまたは環状ケタール、例えば、イソプロピリデングリセリンに、イソプロピリデングリセリン1モル当たり炭素数2~4のアルキレンオキシド A^2O 1~200モルを付加して、イソプロピリデングリセリンモノポリアルキレングリコールエーテルを合成する。次いで、末端の水酸基を塩化アルキルなどでエーテル化、または無水酢酸などでエステル化したのち、温和な酸性条件下で環状ケタール構造を形成する保護基を脱離せしめ、生成した2個の水酸基を有するグリセリンモノポリアルキレングリコールエーテル誘導体1モル当たり、最初の付加反応とは異なるアルキレンオキシド A^1O 2~400モルを付加し、必要に応じて末端の水酸基をエーテル化またはエステル化することによって得ることができる。本製造方法において、アルキレンオキシド A^1O およびアルキレンオキシド A^2O は、それぞれ1種のアルキレンオキシドであってもよく、あるいは、2種以上のアルキレンオキシドであってもよい。本製造方法の反応経路を、次の式〔2〕に示す。

【化3】



(ただし、式中、 A^1O および A^2O は炭素数2~4のオキシアルキレン基であり、 $(\text{A}^1\text{O})_m$ および $(\text{A}^2\text{O})_n$ は、炭素数2~4のアルキレンオキシドの1種の付加体よりなる基または2種以上のランダム状もしくはブロック状の付加体よりなる基であり、 $(\text{A}^1\text{O})_m$ および $(\text{A}^2\text{O})_n$ は異なる構造を有し、 R^1 および R^2 は水素原子または炭素数1~24の炭化水素基もしくはアシル基で同一でも異なっているもよく、 m および n はアルキレンオキシドの付加モル数を示し、 m は1~200、 n は1~200である。)

【0008】(2)グリセリン- α -モノエステル、例えば、グリセリルモノアセテートに、グリセリルモノアセテート1モル当たり炭素数2~4のアルキレンオキシド A^1O 2~400モルを付加して、グリセリルモノアセテートジボリアルキレングリコールエーテルを合成す*



(ただし、式中、 A^1O および A^2O は炭素数2~4のオキシアルキレン基であり、 $(\text{A}^1\text{O})_m$ および $(\text{A}^2\text{O})_n$ は、炭素数2~4のアルキレンオキシドの1種の付加体よりなる基または2種以上のランダム状もしくはブロック状の付加体よりなる基であり、 $(\text{A}^1\text{O})_m$ および $(\text{A}^2\text{O})_n$ は異なる構造を有し、 R^1 は水素原子または炭素数1~24の炭化水素基であり、 R^2 は水素原子または炭素数1~24の炭化水素基もしくはアシル基であり、 m および n はアルキレンオキシドの付加モル数を示し、 m は1~200、 n は1~200である。)

【0009】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなら限定されるものではない。なお、実施例中、圧力はゲージ圧で kg/cm^2 で示し、%は重量%を示す。

実施例1

イソプロピリデングリセリン158.4g (1.2モル)

と水酸化ナトリウム2.4gを5リットル容オートクレーブに採り、系内を窒素ガスに置換した後100℃に昇

10 する。次いで、必要に応じて末端の2個の水酸基を塩化アルキルなどでエーテル化したのち、酸性条件下で α 位のアシル基を脱アシル化して得られる1個の水酸基を有するグリセリンジボリアルキレングリコールエーテル誘導体1モル当たり、最初の付加反応とは異なるアルキレンオキシド A^2O 1~200モルを付加し、さらに必要に応じて末端の水酸基をエーテル化またはエステル化することによって得ることができる。本製造方法において、アルキレンオキシド A^1O およびアルキレンオキシド A^2O は、それぞれ1種のアルキレンオキシドであってもよく、あるいは、2種以上のアルキレンオキシドであってもよい。本製造方法の反応経路を、次の式[3]に示す。

【化4】

温し、100~150℃、10 kg/cm^2 以下の条件でエチレンオキシド2460g (55.9モル)を4時間かけて加えた後、更に1時間反応を続けた。次に窒素ガスを通じて未反応エチレンオキシドを除去しながら60℃まで冷却した。その後、酢酸でpHを7.0に調整し、100℃、100mmHg以下で1時間脱水を行った。次に、80℃に冷却し析出した塩をろ別して化合物1-A2417gを得た。得られた化合物1-Aの水酸基価は26.6 (エチレンオキシド46モルが付加したときの計算値は26.0)、凝固点は49.7℃であった。これらの結果から、化合物1-Aの構造は式[1-A]と推定した。

【化5】

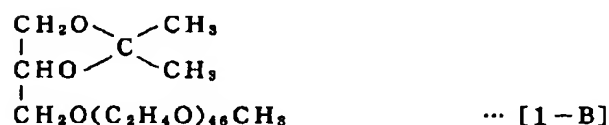


次に5リットル容オートクレーブに化合物1-A2109g (1モル)、ナトリウムメトキシド84.5g (1.

7

56モル)を採り、系内を窒素ガスに置換した後、かき混ぜながら100℃に昇温し、100mmHg以下で1時間ナトリウムアルコキシド化を行った。次に、窒素ガスによって系内を常圧にし、塩化メチルを吹き込み、系内が1kg/cm²になるように吹き込み量を調節しながら100℃で3時間保持した。その後、窒素ガスを吹き込みながら60℃まで冷却すると共に過剰の塩化メチルを留去した。その後、酢酸でpHを7.0に調整し、100℃、100mmHg以下で1時間脱水を行った。次に、80℃に冷却し析出した塩をろ別して化合物1-B 1930gを得た。得られた化合物1-Bの水酸基価は0.1(計算値は0)、凝固点は48.9℃であった。これらの結果から、化合物1-Bの構造は式[1-B]と推定した。

【化6】

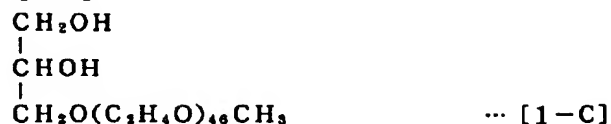


次に、化合物1-B 1900gを3リットル容ガラス反応器に採り、10%塩酸水溶液を加えpHを1.0に調整し、60℃で1時間かき混ぜた。その後、50%水酸化ナトリウム水溶液で反応物のpHを6.5に調整し、100℃、100mmHg以下で1時間加熱して生成したアセトン水を水と共に留去した。次に、80℃に冷却し、析出した塩をろ別して化合物1-C 1684gを得た。得られた化合物1-Cの水酸基価は53.4(計算値は52.7)、凝固点は49.4℃であった。これらの結果か

8

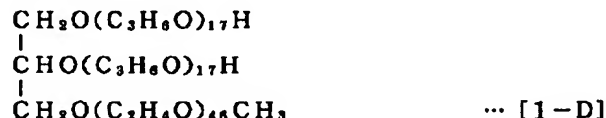
ら、化合物1-Cの構造は式[1-C]と推定した。

【化7】



次に5リットル容オートクレーブに化合物1-C 1050.5g(0.5モル)、水酸化ナトリウムを4.0g採り、系内を窒素ガスに置換した後、100~150℃、10kg/cm²以下の条件でプロピレンオキシド1050g(18.1モル)を5時間かけて加えた後、更に2時間反応を続けた。次に窒素ガスを通じて未反応プロピレンオキシドを除去しながら60℃まで冷却した後、酢酸でpHを7.0に調整し、100℃、100mmHg以下で1時間脱水を行った。その後、80℃に冷却し析出した塩をろ別して化合物1-D 1845gを得た。得られた化合物1-Dの水酸基価は28.2(計算値は27.4)、凝固点は41.2℃であった。これらの結果から、化合物1-Dの構造は式[1-D]と推定した。

【化8】



実施例1の結果を、第1表に示す。

【0010】

【表1】

第1表

記号	原料・生成物	分析値		
		水酸基価(ngKOH/g)	凝固点(℃)	付加モル数
1)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \diagup \text{C} \diagdown \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CHO} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	425.0	0以下	α 位: 0モル β 位: 0モル γ 位: 0モル
1-A	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \diagup \text{C} \diagdown \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CHO} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{46}\text{H} \end{array}$	26.6	49.7	α 位: 0モル β 位: 0モル γ 位: 46モルEO
1-B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \diagup \text{C} \diagdown \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CHO} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{46}\text{CH}_3 \end{array}$	0.1	48.9	α 位: 0モル β 位: 0モル γ 位: 46モルEO
1-C	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{46}\text{CH}_3 \end{array}$	53.4	49.4	α 位: 0モル β 位: 0モル γ 位: 46モルEO
1-D	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{17}\text{H} \\ \\ \text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{17}\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{46}\text{CH}_3 \end{array}$	28.2	41.2	α 位: 17モルPO β 位: 17モルPO γ 位: 46モルEO

注 1) : イソプロピリデングリセリン
 EO : エチレンオキシド
 PO : プロピレンオキシド

【0011】得られた化合物1-Dのゲルパーミエーションクロマトグラムを図1に、赤外吸収スペクトルを図2に示す。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定条件は次のとおりである。

<ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定条件>

機種 ; SHODEX GPC SYSTEM-11

展開溶媒 ; テトラヒドロフラン

サンプル ; 0.15% × 100 × 0.001ml

流速 ; 1.0ml/min

充填カラム ; SHODEX KF-801、KF-803、KF-804

カラム温度 ; 40℃

カラム長さ ; I.D. 8mm × 30cm × 3

検出器 ; RI × 8

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定結果は次のとおりである。

数平均分子量 (M_n) = 3967

重量平均分子量 (M_w) = 4118

多分散度 (M_w/M_n) = 1.038

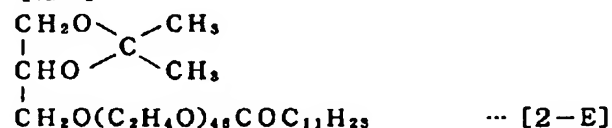
赤外吸収スペクトルの測定結果は次のとおりである。3480 cm^{-1} に水酸基の吸収が認められる。2870 cm^{-1} にメチル基、メチレン基の吸収が認められる。1375 cm^{-1} および1350 cm^{-1} に枝別れメチル基の吸収が認め

られる。1120 cm^{-1} エーテル結合の吸収が認められる。

実施例2

実施例1と同様の方法で得られた化合物1-A 1054.5g (0.5モル) とナトリウムメトキシド42.1g (0.78モル) を2リットル容ガラス反応器に採り、かき混ぜながら100℃に昇温し、100mmHg以下で1時間ナトリウムアルコキシド化を行った。次に、窒素ガスによって系内を常圧にもどし、窒素雰囲気下のもとで塩化ラウロイル174.8g (0.8モル) を2時間かけて滴下した後、更に8時間反応を行った。反応後60℃に冷却した後、酢酸でpHを7.0に調整し、100℃、100mmHg以下で1時間脱水を行った。その後、80℃に冷却し析出した塩をろ別して化合物2-E 896gを得た。得られた化合物2-Eの水酸基価は0.15 (計算値は0)、鹼化価は23.6 (計算値は24.0)、凝固点は45.7℃であった。これらの結果から、化合物2-Eの構造は式〔2-E〕と推定した。

【化9】



次に1リットル容ガラス反応器に化合物2-Eを700g (0.3モル)、80%酢酸水溶液を200g採り、

11

96℃で3時間還留リフラックスを行った。その後、50%水酸化ナトリウム水溶液で反応物のpHを6.5に調整し、100℃、100mmHg以下で1時間加熱して生成したアセトンと水と共に留去した。次に80℃に冷却し、析出した塩をろ別して化合物2-F 525gを得た。得られた化合物2-Fの水酸基価は49.5（計算値は48.8）、鹼化価は22.9（計算値は24.4）、凝固点は46.2℃であった。これらの結果から、化合物2-Fの構造は式〔2-F〕と推定した。

【化10】



次に5リットル容オートクレーブに化合物2-Fを459.6g（0.2モル）、水酸化ナトリウムを2.0g採り、系内を窒素ガスに置換した後100℃に昇温し、100～150℃、10kg/cm²以下の条件でプロピレン

第2表

記号	原料・生成物	分析値			
		水酸基価(mgKOH/g)	鹼化価(mgKOH/g)	凝固点(℃)	付加モル数
2-E	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagup \\ \text{CHO} \quad \text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{46}\text{COC}_{11}\text{H}_{23} \end{array}$	0.15	23.6	45.7	α位：0モル β位：0モル γ位：46モルEO
2-F	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{46}\text{COC}_{11}\text{H}_{23} \end{array}$	49.5	22.9	46.2	α位：0モル β位：0モル γ位：46モルEO
2-G	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{26}\text{H} \\ \\ \text{CHO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{26}\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{46}\text{COC}_{11}\text{H}_{23} \end{array}$	22.1	29.8	38.8	α位：26モルPO β位：26モルPO γ位：46モルEO

注) EO：エチレンオキシド
PO：プロピレンオキシド

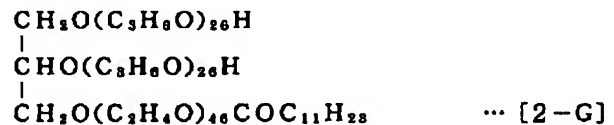
【0013】実施例3

グリセリルモノアセテート134g（1モル）と水酸化ナトリウム3.0gを5リットル容オートクレーブに採り、系内を窒素ガスに置換した後100℃に昇温し、100～150℃、10kg/cm²以下の条件でエチレオキシド3080g（70モル）を4時間かけて加えた後、更に1時間反応を続けた。次に、窒素ガスを通じて未反応エチレオキシドを除去しながら60℃まで冷却した。その後、酢酸でpHを7.0に調整し、100℃、100mmHg以下で1時間脱水を行った。次に、80℃に冷却し析出した塩をろ別して化合物3-H 3034gを得た。得られた化合物3-Hの水酸基価は36.5（計算値は35.9）、鹼化価は17.5（計算値は17.9）、凝固点は47.3℃であった。これらの結果から、化合物

12

オキシド609g（10.5モル）を7時間かけて加えた後、更に2時間反応を続けた。次に窒素ガスを通じて未反応プロピレンオキシドを除去しながら60℃まで冷却した後、酢酸でpHを7.0に調整し、100℃、100mmHg以下で1時間脱水を行った。その後、80℃に冷却し析出した塩をろ別して化合物2-G 962gを得た。得られた化合物2-Gの水酸基価は22.1（計算値は21.1）、鹼化価は29.8（計算値は31.7）、凝固点は38.8℃であった。これらの結果から、化合物2-Gの構造は式〔2-G〕と推定した。

【化11】



実施例2の結果を、第2表に示す。

【0012】

【表2】

3-Hの構造は式〔3-H〕と推定した。

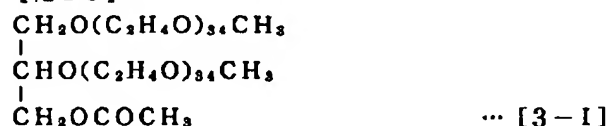
【化12】



次に5リットル容オートクレーブに化合物3-H 2920g（0.95モル）、ナトリウムメチラート169.0g（3.12モル）を加え、系内を窒素ガスに置換した後、かき混ぜながら100℃に昇温し、100mmHg以下で1時間ナトリウムアルコキシド化を行った。次に、窒素ガスによって系内を常圧にし、塩化メチルを吹き込み、系内が1kg/cm²になるように吹き込み量を調節しながら100℃で3時間保持した。その後、窒素ガスを

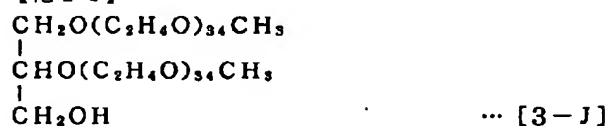
吹き込みながら 60℃まで冷却すると共に過剰の塩化メチルを留去した。その後、酢酸で pH を 7.0 に調整し、100℃、100mmHg 以下で 1 時間脱水を行った。次に、80℃に冷却し析出した塩をろ別して化合物 3-I 2739g を得た。得られた化合物 3-I の水酸基価は 0.1 (計算値は 0)、鹼化価は 16.9 (計算値は 17.8)、凝固点は 46.2℃であった。これらの結果から、化合物 3-I の構造は式 [3-I] と推定した。

【化 13】



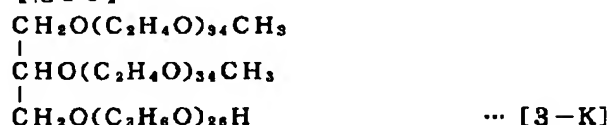
次に化合物 3-I 2600g を 5 リットル容ガラス反応器に採り、30% 水酸化ナトリウム水溶液を 100g 加え、80℃で 1 時間かき混ぜた。その後、10% 塩酸水溶液で反応物の pH を 6.5 に調整し、100℃、100mmHg 以下で 1 時間脱水を行った。次に、析出した塩をろ別して化合物 3-J 2340g を得た。得られた化合物 3-J の水酸基価は 18.7 (計算値は 18.0)、鹼化価は 0 (計算値は 0)、凝固点は 46.5℃であった。これらの結果から、化合物 3-J の構造は式 [3-J] と推定した。

【化 14】



次に 5 リットル容オートクレーブに化合物 3-J を 2180g (0.7 モル)、水酸化ナトリウムを 4.0g 採り、系内を窒素ガスに置換した後 100℃に昇温し、100~150℃、10kg/cm² 以下の条件でプロピレンオキシド 1100g (19 モル) を 7 時間かけて加えた後、更に 2 時間反応を続けた。次に窒素ガスを通じて未反応プロピレンオキシドを除去しながら 60℃まで冷却した後、酢酸で pH を 7.0 に調整し、100℃、100mmHg 以下で 1 時間脱水を行った。その後、80℃に冷却し析出した塩をろ別して化合物 3-K 2785g を得た。得られた化合物 3-K の水酸基価は 12.8 (計算値は 12.1)、鹼化価は 0 (計算値は 0)、凝固点は 35.4℃であった。これらの結果から、化合物 3-K の構造は式 [3-K] と推定した。

【化 15】



20 実施例 3 の結果を、第 3 表に示す。

【0014】

【表 3】

第 3 表

記号	原料・生成物	分析値			
		水酸基価(ngKOH/g)	鹼化価(mgKOH/g)	凝固点(℃)	付加モル数
2)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \end{array}$	837	419	0 以下	α 位: 0 モル β 位: 0 モル γ 位: 0 モル
3-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H} \\ \\ \text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \end{array}$	36.5	17.5	47.3	α 位: 34 モル EO β 位: 34 モル EO γ 位: 0 モル
3-I	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \end{array}$	0.1	16.9	46.2	α 位: 34 モル EO β 位: 34 モル EO γ 位: 0 モル
3-J	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	18.7	0	46.5	α 位: 34 モル EO β 位: 34 モル EO γ 位: 0 モル
3-K	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{H} \end{array}$	12.8	0	35.4	α 位: 34 モル EO β 位: 34 モル EO γ 位: 26 モル PO

注 2) : グリセリルモノアセテート

EO : エチレンオキシド

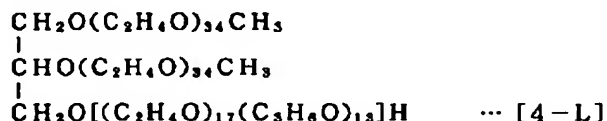
PO : プロピレンオキシド

【0015】実施例4

実施例3と同様の方法で得られた化合物3-J 2180 g (0.7モル)と水酸化ナトリウム4.0 gを5リットル容オートクレープに採り、系内を窒素ガスに置換した後100℃に昇温し、100～150℃、10kg/cm²以下の条件で予め混合したエチレオキシド550 g (12.5モル)とプロピレンオキシド550 g (9.5モル)の混合物を5時間かけて加えた後、更に2時間反応を続けた。次に窒素ガスを通じて未反応エチレオキシドおよびプロピレンオキシド除去しながら60℃まで冷却した後、酢酸でpHを7.0に調整し、100℃、100mmHg以下で1時間脱水を行った。その後、80℃に冷却し

析出した塩をろ別して化合物4-L 2714 gを得た。得られた化合物4-Lの水酸基価は13.1 (計算値は12.2)、凝固点は38.2℃であった。これらの結果から、化合物4-Lの構造は式[4-L]と推定した。

【化16】



10 実施例4の結果を、第4表に示す。

【0016】

【表4】

第4表

記号	原料・生成物	分析値		
		水酸基価(mgKOH/g)	凝固点(℃)	付加モル数
4-L	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{3.4}\text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{3.4}\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{1.7}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_{1.3}]\text{CH}_3 \end{array}$	13.1	38.2	α 位: 34モルPO β 位: 34モルPO γ 位: 17モルEO 13モルPO

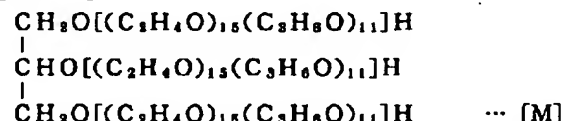
注) EO: エチレンオキシド
PO: プロピレンオキシド

【0017】比較例1

グリセリン69.0 g (0.75モル)と水酸化ナトリウム4.0 gを5リットル容オートクレープに採り、系内を窒素ガスに置換した後100℃に昇温し、100～150℃、10kg/cm²以下の条件で予め混合したエチレオキシド1500 g (34.1モル)とプロピレンオキシド1500 g (25.9モル)の混合物を5時間かけて加えた後、更に2時間反応を続けた。次に窒素ガスを通じて未反応エチレオキシドおよびプロピレンオキシド除去しながら60℃まで冷却した後、酢酸でpHを7.0に調整し、100℃、100mmHg以下で1時間脱水を行った。その後、80℃に冷却し析出した塩をろ別して化合

物M 2701 gを得た。得られた化合物Mの水酸基価は41.9 (計算値は41.1)、流動点は-34℃であった。これらの結果から、化合物Mの構造は式[M]と推定した。

30 【化17】



比較例1の結果を、第5表に示す。

【0018】

【表5】

第5表

記号	原料・生成物	分析値		
		水酸基価(mgKOH/g)	流動点(℃)	付加モル数
M	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{1.5}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_{1.1}]\text{H} \\ \\ \text{CHO}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{1.5}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_{1.1}]\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{1.5}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_{1.1}]\text{H} \end{array}$	41.9	-34	α 位、 β 位、 γ 位 15モルEO 11モルPO

注) EO: エチレンオキシド
PO: プロピレンオキシド

【0019】実施例1の化合物1-Dと化合物Mとの表面張力、凝固点、曇点の比較を第6表に示す。

【表6】

【0020】

第6表

		化合物1-D	比較例M
表面張力 (dyne/cm)	0.1%水溶液	35.0	38.6
	1.0%水溶液	35.4	40.0
凝固点 (°C)		41.2	-10以下
曇点 (°C)		77.3	49.8

【0021】ただし、測定法は次のとおりである。

表面張力；ウィルヘルミー法、Surface Tensionmeter A-3 [KYOWA KAGAKU Co. LTD] を使用する。

凝固点；JIS K 0065 に従う。

曇点；試料の1重量%水溶液を調製し、この溶液7mlを内径15mmの透明ガラス管に入れ、この中へ温度計を入れ、曇りを生ずる温度より約2～3℃高い温度まで温度

計でよくかき混ぜながら加温し、再びよくかき混ぜながら空冷し、透明になったときの温度を測定する。以上の結果より、本発明のグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体は、 α 、 β 、 γ 位のポリオキシアルキレン鎖がすべて同一であるものに比べ、物性が異なることが判る。

【0022】

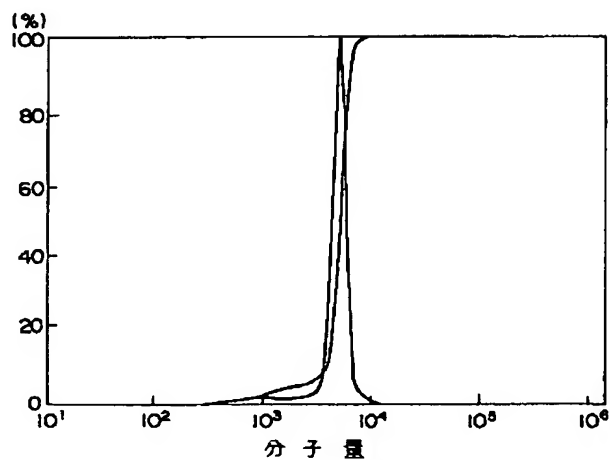
【発明の効果】本発明は、グリセリンの α 、 β 位と γ 位とで異なる構造のポリオキシアルキレン鎖を持つグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体である。本発明のグリセリンポリアルキレングリコールエーテル誘導体は、 α 、 β 、 γ 位のポリオキシアルキレン鎖が同一であるものと比べ物性が異なり、新規な非イオン界面活性剤として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

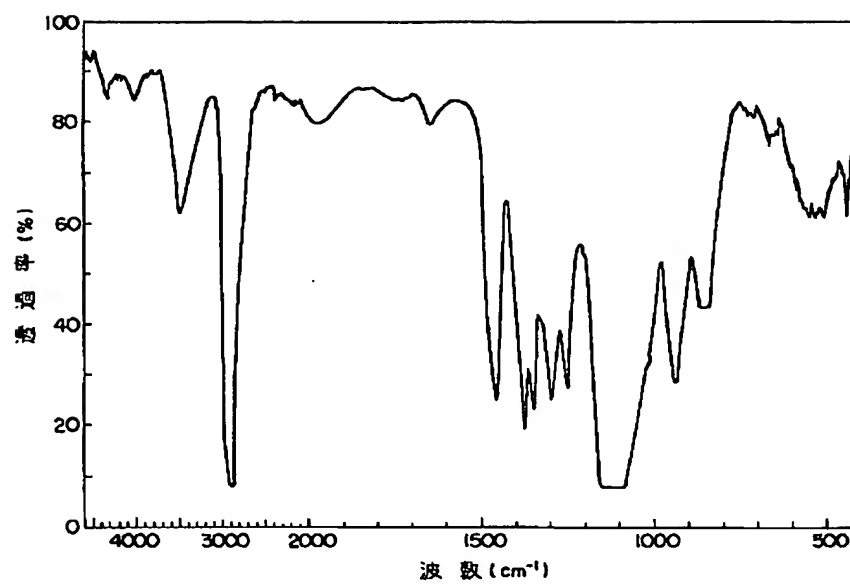
【図1】図1は、実施例1の化合物1-Dのゲルパーミエーションクロマトグラムである。

【図2】図2は、実施例1の化合物1-Dの赤外吸収スペクトル図である。

【図1】



【図 2】



【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分
 【発行日】平成 10 年（1998）10 月 6 日

【公開番号】特開平 8—5 9 8 1 8
 【公開日】平成 8 年（1996）3 月 5 日
 【年通号数】公開特許公報 8—5 9 9
 【出願番号】特願平 6—2 2 1 0 9 1
 【国際特許分類第 6 版】
 C08G 65/28 NQP
 【F I】
 C08G 65/28 NQP

【手続補正書】
 【提出日】平成 9 年 3 月 3 日
 【手続補正 1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0013
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0013】実施例 3

グリセリルモノアセート 134 g（1 モル）と水酸化ナトリウム 3.0 g を 5 リットル容オートクレーブに採り、系内を窒素ガスに置換した後 100℃に昇温し、100～150℃、10 kg/cm² 以下の条件でエチレンオキシド 3080 g（70 モル）を 4 時間かけて加えた後、更に 1 時間反応を続けた。次に、窒素ガスを通じて未反応エチレンオキシドを除去しながら 60℃まで冷却した。その後、酢酸で pH を 7.0 に調整し、100℃、100 mmHg 以下で 1 時間脱水を行った。次に、80℃に冷却し析出した塩をろ別して化合物 3-H 3034 g を得た。得られた化合物 3-H の水酸基価は 36.5（計算値は 35.9）、鹼化価は 17.5（計算値は 17.9）、凝固点は 47.3℃であった。これらの結果から、化合物 3-H の構造は式〔3-H〕と推定した。

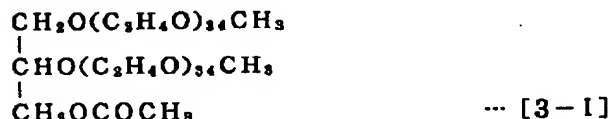
【化 12】



次に 5 リットル容オートクレーブに化合物 3-H 2920 g（0.95 モル）、ナトリウムメチラート 169.0 g（3.12 モル）を加え、系内を窒素ガスに置換した後、かき混ぜながら 100℃に昇温し、100 mmHg 以下で 1 時間ナトリウムアルコキシド化を行った。次に、窒素ガスによって系内を常圧にし、塩化メチルを吹き込み、系内が 1 kg/cm² になるように吹き込み量を調節しながら 100℃で 3 時間保持した。その後、窒

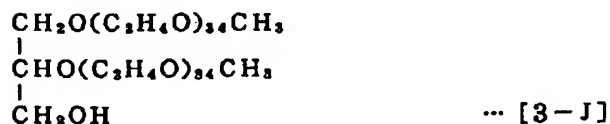
素ガスを吹き込みながら 60℃まで冷却すると共に過剰の塩化メチルを留去した。その後、酢酸で pH を 7.0 に調整し、100℃、100 mmHg 以下で 1 時間脱水を行った。次に、80℃に冷却し析出した塩をろ別して化合物 3-I 2739 g を得た。得られた化合物 3-I の水酸基価は 0.1（計算値は 0）、鹼化価は 16.9（計算値は 17.8）、凝固点は 46.2℃であった。これらの結果から、化合物 3-I の構造は式〔3-I〕と推定した。

【化 13】



次に化合物 3-I 2600 g を 5 リットル容ガラス反応器に採り、30%水酸化ナトリウム水溶液を 100 g 加え、80℃で 1 時間かき混ぜた。その後、10%塩酸水溶液で反応物の pH を 6.5 に調整し、100℃、100 mmHg 以下で 1 時間脱水を行った。次に、析出した塩をろ別して化合物 3-J 2340 g を得た。得られた化合物 3-J の水酸基価は 18.7（計算値は 18.0）、鹼化価は 0（計算値は 0）、凝固点は 46.5℃であった。これらの結果から、化合物 3-J の構造は式〔3-J〕と推定した。

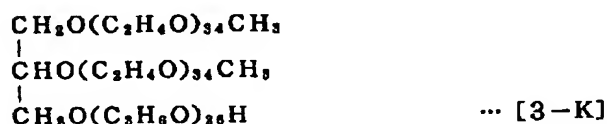
【化 14】



次に 5 リットル容オートクレーブに化合物 3-J を 2180 g（0.7 モル）、水酸化ナトリウムを 4.0 g 採り、系内を窒素ガスに置換した後 100℃に昇温し、100～150℃、10 kg/cm² 以下の条件でプロピレンオキシド 1100 g（19 モル）を 7 時間かけて加

えた後、更に2時間反応を続けた。次に窒素ガスを通じて未反応プロピレンオキシドを除去しながら60℃まで冷却した後、酢酸でpHを7.0に調整し、100℃、100mmHg以下で1時間脱水を行った。その後、80℃に冷却し析出した塩をろ別して化合物3-K 2785gを得た。得られた化合物3-Kの水酸基価は12.8（計算値は12.1）、鹼化価は0（計算値は0）、凝固点は35.4℃であった。これらの結果から、化合物3-Kの構造は式[3-K]と推定した。

【化15】



実施例3の結果を、第3表に示す。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

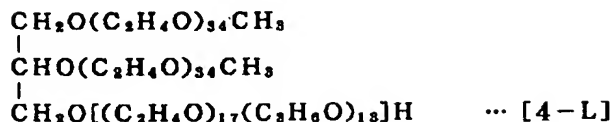
【補正内容】

【0015】実施例4

実施例3と同様の方法で得られた化合物3-J 2180g（0.75モル）と水酸化ナトリウム4.0gを5リットル容オートクレーブに採り、系内を窒素ガスに置換した後100℃に昇温し、100～150℃、10kg/cm²以下の条件で予め混合したエチレンオキシド550g（12.5モル）とプロピレンオキシド550g（9.5モル）の混合物を5時間かけて加えた後、更に2時間反応を続けた。次に窒素ガスを通じて未反応エチレンオキシドおよびプロピレンオキシド除去しながら60℃まで冷却した後、酢酸でpHを7.0に調整し、100℃、100mmHg以下で1時間脱水を行った。その後、80℃に冷却し析出した塩をろ別して化合物4-L 2714gを得た。得られた化合物4-Lの水酸基価は13.1（計算値は12.2）、凝固点は38.2℃であった。これらの結果から、化合物4-Lの構造は式

[4-L]と推定した。

【化16】



実施例4の結果を、第4表に示す。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

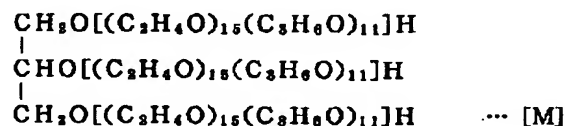
【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】比較例1

グリセリン69.0g（0.75モル）と水酸化ナトリウム4.0gを5リットル容オートクレーブに採り、系内を窒素ガスに置換した後100℃に昇温し、100～150℃、10kg/cm²以下の条件で予め混合したエチレンオキシド1500g（34.1モル）とプロピレンオキシド1500g（25.9モル）の混合物を5時間かけて加えた後、更に2時間反応を続けた。次に窒素ガスを通じて未反応エチレンオキシドおよびプロピレンオキシド除去しながら60℃まで冷却した後、酢酸でpHを7.0に調整し、100℃、100mmHg以下で1時間脱水を行った。その後、80℃に冷却し析出した塩をろ別して化合物M 2701gを得た。得られた化合物Mの水酸基価は41.9（計算値は41.1）、流動点は-34℃であった。これらの結果から、化合物M4の構造は式[M]と推定した。

【化17】



比較例1の結果を、第5表に示す。